Ueber
Tetramethyldiamidodiphenylmethan und Phenoxymethylenphtalid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 18. Oktober 1892

von

MAX UIBRIG

aus Riesa in Sachsen.

Opponenten:

Cand. phil. Max Hofmann.
Cand. phil. Hans Musal.
Dr. phil. Johannes Pinnow.

Berlin 1892.
Druck von A. Ostrowski, Berlin C.,
Gertraudtenstrasse 23.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS

DES

TETRAMETHYLDIAMIDODIPHENYLMETHANS.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0100

Im Jahre 1851 zeigte Professor A. W. v. Hofmann[1]), dass das Anilin und die ihm homologen Basen unter dem Einflusse der Jodide und Bromide der Alcoholradicale ein oder zwei Wasserstoffatome gegen die entsprechende Anzahl von Alcoholradicalen austauschen. Später fand man, dass an Stelle der Jodide und Bromide mit gleichem Erfolge die Alkylchloride benutzt werden können. Es beobachtete nämlich Stas[2]), dass eine Lösung von Chloraethyl in mit Ammoniak gesättigtem Aether nach längerer Zeit schöne Krystalle von salzsaurem Aethylamin absetzte, und Groves[3]) erhielt durch 6—7 stündiges Erhitzen einer Mischung von Chloraethyl mit dem dreifachen Volumen starken alkoholischen Ammoniaks auf 100° chlorwasserstoffsaures Aethylamin, neben kleinen Mengen von chlorwasserstoffsaurem Diaethylamin und Tetraaethylammoniumchlorid.

Letztere Darstellungsweise ist mit Vorteil zur Herstellung der Aethylamine im Grossen verwertet worden. Professor Hofmann[4]) benutzte zur Erzeugung der Aethylbasen die bei der fabrikmässigen Darstellung des Chlorals entweichenden gasförmigen Nebenprodukte, welche stets reichliche Mengen von Chloraethyl enthalten. Diese Gase wurden durch geeignete Abkühlungsmittel condensiert, und die resultierende Flüssigkeit, welche schon durch Erwärmen mit der Hand in's Sieden gerät, mit dem dreifachen Volumen 95% Alkohols, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, im geschlossenen Gefäss erhitzt. Nach einstündigem Kochen im Wasserbade war die Reaction beendet. Das Produkt wurde von dem gebildeten Salmiak abfiltriert und alsdann durch Destillation im Wasserbade von dem alkoholischen Ammoniak befreit. Der letzte Rest des Alkohols ward durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 91.
[2]) Kekulé's Lehrbuch I, 455.
[3]) Chem. Soc. Qu. J. XIII, 341.
[4]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. III, 109.

Erhitzen in offener Schale auf dem Wasserbade und zuletzt über freier Flamme verjagt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von salzsauren Aethylaminen, welcher auf Zusatz von conc. Natronlauge ein Gemenge von Aethyl-, Diaethyl- und Triaethylamin abschied, das sich auf der Oberfläche der wässrigen Salzlösung ansammelte.

Die Methode Groves wurde von Bardy[1]), als die methylierten Derivate des Anilins in der Farbindustrie Verwendung fanden, entsprechend modificiert, wobei sich Letzterer auf eine schon fast in Vergessenheit geratene Beobachtung von Berthelot[2]) stützte.

Berthelot hatte nämlich bemerkt, dass sich auch bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf Salmiak bei sehr hoher Temperatur Aethylaminsalze bilden, doch war diese Darstellungsweise wegen der grossen Schwierigkeit, mit welcher die Reaktion von Statten geht, als auch wegen der geringen Ausbeute zur Darstellung des Aethylamins im Grossen nicht verwertbar.

Bardy zeigte nun, dass die Einwirkung in vollkommen befriedigender Weise vor sich geht, wenn man an Stelle von Salmiak salzsaures Anilin mit Alkohol im Autoclaven erhitzt, wodurch die Chlorverbindungen, welche man wegen ihrer Flüchtigkeit nicht gut hatte verwenden können, in Gegenwart der zu methylierenden Base erst gebildet wurden.

Als nun A. W. Hofmann und C. A. Martius[3]) im Jahre 1871 Versuche dieser Art anstellten, fanden sie, dass ausser dem gesuchten Methyl- und Dimethylanilin ein Nebenprodukt entstanden war, welches sich bei der weiteren Untersuchung als ein Gemisch der dimethylierten Homologen des Anilins erwies.

Die von Hofmann innegehaltenen Versuchsbedingungen waren folgende: Er liess reinen Methylalkohol und salzsaures Anilin, welches zu diesem Zwecke mit besonderer Sorgfalt rein dargestellt war, 10 Stunden lang in einem Autoclaven bei einer Temperatur von 280—300 Grad auf einander einwirken. Das Produkt wurde mit Kalk übersättigt und das ausgeschiedene basische Oel mit Wasserdampf abgetrieben. Es zeigte sich,

---

[1]) Vgl. Ch. Lauth Bull. Soc. Chim. [2] VI, 502.
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] XXXVIII, 36.
[3]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. IV, 742.

dass die Methylierung des Anilins mit bestem Erfolge von Statten gegangen war; das Reactionsproduct enthielt kein Anilin mehr, dagegen reichliche Mengen eines bei 200° siedenden basischen Oeles, offenbar eines Gemenges von Methyl- und Dimethylanilin. Ausser diesen Basen mussten sich aber noch andere Körper gebildet haben, da kleinere Mengen des Oeles erst bei höherer Temperatur destillierten.

Das Auftreten der höher siedenden Nebenprodukte war Bardy nicht entgangen, doch hatte er sich, da seine Versuche im Wesentlichen bestimmten technischen Interessen dienten, mit der Annahme begnügt, dass in den fraglichen Produkten höher siedende polymere Verbindungen vorlagen.

Diese Ansicht wurde von Hofmann und Martius nicht geteilt; sie vermuteten vielmehr, dass nach vollendeter Methylierung der Amidgruppe die Methylierung sich auf den Phenylkern des Anilins erstreckt habe.

Um ihre Annahme zu begründen, verwandelten die genannten Autoren das gesammte Basengemenge der ersten Operation wieder in das Chlorhydrat und erhitzten nochmals mit einem Ueberschuss von Methylalkohol 12 Stunden lang im Autoclaven bei einer Temperatur von 300°. Nach Uebersättigung des Reactionsproduktes mit Natronlauge und Destillation im Wasserdampfstrome erhielten sie wiederum eine beträchtliche Menge Oel, welches ebenfalls den basischen Charakter des Produktes der ersten Operation besass. Als dasselbe aber, nachdem es mittelst Kalihydrat entwässert war, der Destillation unterworfen wurde, fanden sie, dass es eine ganz wesentliche Veränderung erlitten hatte: einerseits begann es nämlich erst bei 210° zu sieden, andererseits enthielt es eine sehr viel grössere Menge hochsiedender Produkte, welche zum Teil erst bei einer Temperatur von 300° übergingen. Der Versuch dieses Basengemisch durch Destillation zu trennen, misslang, da der Quecksilberfaden während der Operation gleichmässig bis auf 300° stieg. Ebenso konnten aus keiner der verschiedenen Fractionen krystallisierende Salze erhalten werden, obwohl dahin zielende Versuche mit verschiedenen Säuren angestellt wurden. Mit Platinchlorid entstanden ölige Doppelsalze, welche nur unvollkommen zu Krystallen erstarrten.

Als A. W. Hofmann und Martius aber zur Feststellung

des Substitutionsgrades der in dem Gemenge enthaltenen Basen verschiedene Fractionen der Behandlung mit Jodmethyl unterwarfen, erhielten sie, und zwar aus sämmtlichen Fractionen, schön krystallisierende Jodide, die einerseits durch ihre geringe Löslichkeit in Alkali, andererseits durch die Fähigkeit durch feuchtes Silberoxyd in stark alkalisch reagierende Hydroxylverbindungen übergeführt zu werden, leicht als die Jodide der Ammoniumbasen zu erkennen waren. Es lag somit auf der Hand, dass das Reactionsprodukt ein Gemenge tertiärer Basen war, deren Constitution sich voraussichtlich durch die Ueberführung in die Ammoniumverbindungen am besten erforschen liess.

Zu diesem Zwecke wurden eine Reihe von Fractionen mit Jodmethyl versetzt und die erhaltenen Krystalle durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Aether, und durch Umkrystallisieren aus Alkohol und heissem Wasser möglichst gereinigt und sodann mittelst Chlorsilber in die Ammoniumchloride übergeführt, aus welchen wiederum die Platinsalze dargestellt wurden. Durch die Analyse der Jodide und Platinsalze wurde die Zusammensetzung der tertiären Amine festgestellt. Auf diese Weise gelang es A. W. Hofmann und Martius neben Dimethylanilin noch das dimethylirte Toluidin, Xylidin, Cumidin und Cymidin nachzuweisen.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Anilin verläuft die Reaction offenbar in mehreren Phasen, indem zuerst die Methylierung der typischen Wasserstoffatome des Ammoniakrestes von Statten geht:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl + CH_3OH = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N, HCl + CH_3OH = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N, HCl + H_2O$$

und alsdann die Methylierung der Phenylgruppe erfolgt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N, HCl + CH_3OH = \left.\begin{matrix} C_6H_4(CH_3) \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N, HCl + H_2O \quad \text{u. s. w.}$$

Es ist nun wahrscheinlich, dass die mit dem Anilin verbundene Salzsäure den Alkohol in Methylchlorid übergeführt, welches dann seinerseits auf die Amidgruppe und den Phenylkern des Anilin substituierend einwirkt. Daher musste es auf-

fallen, dass bei diesem Processe nur tertiäre Basen beobachtet wurden, und niemals Ammoniumbasen auftraten, welche sich bei Behandlung der tertiären Basen mit Halogenalkyl sonst leicht zu bilden pflegen. Somit lag der Gedanke nahe, das Verhalten eines quartären Salzes bei höherer Temperatur unter Druck zu prüfen.

Zu diesen Versuchen wandte Professor Hofmann[1]) als die einfachste Verbindung das Trimethylphenylammoniumjodid

$$C_6H_5CH_3CH_3CH_3NJ$$

an. Dasselbe wurde zunächst einer Temperatur von 200° ausgesetzt. Beim Erkalten zeigte es sich, dass es eine durchgreifende Zersetzung nicht erlitten hatte, das Jodid krystallisierte zum grössten Theil unverändert wieder aus. Deshalb wurde das Produkt nochmals erhitzt und zwar einen Tag lang bei 220—230°, wobei die Umwandlung des Jodides in eine nur schwach gefärbte, durchsichtige honigartige Masse erfolgte. Bei weiterer Temperaturerhöhung und zwar auf 335°, trat eine abermalige Veränderung ein, denn beim Erkalten erstarrte ein der Röhreninhalt zu einer harten, grossstrahligen Krystallmasse von brauner Farbe.

Bei der näheren Untersuchung erkannte man an der Leichtigkeit, mit welcher sich die durch Natronlauge aus dem Jodhydrat in Freiheit gesetzten Basen mit Wasserdampf verflüchtigen liessen, dass die quartäre Verbindung zersetzt war, und zwar bestand das bei der Temperatur von 220–230° gebildete Produkt aus secundären und tertiären Aminen, während das Jodid, welches der Temperatur von 335° ausgesetzt war, bei der Behandlung mit Natronlauge primäres Amin lieferte, was einerseits an dem Auftreten des Geruchs nach Isonitril bei der Einwirkung von Chloroform und alkoholischer Kalilauge, andrerseits an der Krystallisationsfähigkeit der Salze und deren geringer Löslichkeit erkannt wurde.

Die Umwandlung, welche das Trimethylphenylammoniumjodid beim Erhitzen erleidet, lässt sich kurz durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$C_6H_5CH_3CH_3CH_3NJ = (C_6H_4CH_3)CH_3CH_3NHJ$$
$$(C_6H_4CH_3)CH_3CH_3NHJ = C_6H_3(CH_3)_2CH_3NH_2J$$
$$C_6H_3(CH_3)_2CH_3NH_2J = C_6H_2(CH_3)_3NH_2HJ$$

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. V, 704.

Das trimethylierte Phenylammoniumjodid geht also unter dem Einflusse der Wärme zunächst in das Jodhydrat des Dimethyltoluidins, dieses in das Jodhydrat des Methylxylidins und dieses wiederum in das des Cumidins über, das heisst, es werden, je nach der Dauer der Operation und der innegehaltenen Temperatur, zuerst die Methylgruppe des dem tertiären Amin angelagerten Jodmethyls, alsdann die in dem Amidrest enthaltenen Methylgruppen dem Benzolkern einverleibt. Hieraus geht hervor, dass bei der oben erwähnten Einwirkung von salzsaurem Anilin und Methylalkohol quartäre Ammoniumchloride unter den obwaltenden Umständen nicht bestehen können, sondern offenbar die nachgewiesene Zersetzung in tertiäre Basen erleiden.

Neben den höheren Homologen des Anilins tritt nun bei der Fabrikation der methylierten Derivate des Anilins eine weitere Reihe und zwar krystallinischer Diamine[1]) auf. Wie oben erwähnt, wurde das durch zwölfstündiges Erhitzen bei 300° im Autoclaven gebildete Produkt mit Kalk übersättigt und im Wasserdampfstrome abgetrieben. Bei dieser Destillation blieb nun eine ziemliche Menge mit Wasserdampf nicht flüchtigen basischen Oeles zurück. Dasselbe sammelte sich auf der Chlorcalciumlösung als braune Schicht an und erstarrte bei starker Kälte zu einer braunen, butterartigen Masse, welche, nachdem sie durch Abpressen zwischen Leinewand von der ihr anhängenden Flüssigkeit befreit worden war, durch mehrmaliges Behandeln mit siedendem Alkohol in krystallinischem Zustande erhalten werden konnte.

Diese Krystalle jedoch stellen nicht eine einheitliche Base, sondern ein Basengemisch dar, aus welchem sich eine wohlcharakterisierte Verbindung absondern lässt. Zu diesem Zwecke wird das abgepresste Rohprodukt, welches immerhin noch beträchtliche Mengen öliger Basen enthält, in Salzsäure gelöst, wobei eine schwarze theerartige Masse zurückbleibt. Die durch Alkali wieder abgeschiedenen Basen bilden ein braunes Oel, welches alsbald zu einem Krystallbrei erstarrt. Letzterer wird durch abermaliges Pressen zwischen Leinewand von einer weiteren Menge flüssiger oder leicht schmelzbarer Basen befreit. Löst man den nunmehr gebliebenen Rückstand in heissem Al-

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. VI. 345.

kohol, so fallen beim Erkalten weisse Krystalle aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 85° zeigen. Die neue Base ist sauerstofffrei und hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2$.

Ueber die Constitution[1]) derselben war man lange Zeit im Unklaren. Hofmann und Martius wiesen auf die Möglichkeit hin, dass die Base ein tetramethyliertes Diamin von der Formel

$$C_{15}H_{14}\begin{cases}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

darstelle, welches man von dem Diphenyl durch Amidierung und Methylierung oder auch direkt vom Benzidin durch Methylierung der Benzolreste sowie der Amidogruppen ableiten könnte:

Diphenyl: $C_{12}H_{10}$
Benzidin: $C_{12}H_8(NH_2)_2$
Base: $C_{12}H_5(CH_3)_3[N(CH_3)_2]_3$

Die Benzidinbildung erklärte man durch folgende Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2 + CH_3OH = C_{12}H_8(NH_2)_2 + CH_4 + H_2O,$$

indem man darauf hinwies, dass beim Oeffnen des Autoclaven, in welchem die Operation vorgenommen war, Gase entweichen, die man für Methan hielt.

Andrerseits glaubte man, dass, wie zwei Moleküle Anilin mit Leichtigkeit durch Aethylenbromid[2]) gemäss der Formel:

$$2C_6H_5NH_2 + 2C_2H_4Br_2 = C_{16}H_{18}N_2 + 4HBr$$

mit einander verbunden werden, auch Methylenjodid und Methylenchlorid die Homologen des Anilins, das Toluidin und Xylidin verankern könnten.

Man dachte sich nun 2 Moleküle des Xylidins durch die Methylengruppe vereinigt und die in dem Ammoniakrest noch intakt gebliebenen Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt und gelangte so zu einer mit der procentischen Zusammensetzung der Base ebenfalls übereinstimmenden Formel:

$$\left[C_6H_3\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2''\\(CH_3)_2\end{cases}\right]_2 N_2 = C_{19}H_{26}N_2$$

Diese Formeln wurden aber hinfällig, als Döbner[3]) die Synthese der Base dadurch bewirkte, dass er ein Molecül Aceton

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. VI, 351.
[2]) Lond. R. S. Proc. IX, 277.
[3]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XII, 814.

zwei Molecüle Dimethylanilin und ein Molecül Chlorzink mehrere Stunden auf 150° erhitzte. Die Reaction ging gemäss folgender Gleichung von Statten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CO+2C_6H_5N\ (CH_3)_2=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4N\ (CH_3)_2\\C_5H_4N\ (CH_3)_2\end{matrix}+H_2O$$

Hieraus liess sich schliessen, dass das Auftreten der Base bei der Darstellung der methylierten Derivate des Anilins zurückzuführen war auf den Acetongehalt des angewandten Alkohols; und in der That ergab es sich, dass sie bei Anwendung acetonfreien Methylalkohols nicht gebildet wird.

Mit dem eben beschriebenen Nebenproduct $C_{19}H_{26}N_2$ zeigt nun eine andere ebenfalls sauerstofffreie Base, welche zuerst bei der Malachitgrünfabrikation, später auch bei der Darstellung des Dimethylanilins, regelmässig, wenn auch in sehr geringer Menge als Nebenprodukt aufgefunden wurde, in ihrem gesammten chemischen Verhalten eine auffallende Aehnlichkeit.

Beide sind sowohl in kaltem als in heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und scheiden sich beim Erkalten desselben wieder aus und zwar in Form zarter Blättchen. Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Säuren lösen sie ebenfalls mit Leichtigkeit, aus letzteren werden sie durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt. Bei der Oxydation der Lösung eines Salzes der Basen mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure werden dieselben energisch angegriffen, wobei ein intensiver Geruch nach Chinon auftritt, doch gelang es nie das Oxydationsprodukt in Krystallen zu erhalten.

Ferner geben beide Basen mit Jod eine smaragdgrüne Färbung, welche am deutlichsten hervortritt, wenn man über ein mit Jod bestreutes Fliesspapier die Lösung der Base in Alkohol oder Nitrobenzol fliessen lässt.

Durch die Analyse wurde die prozentische Zusammensetzung dieser zweiten Base, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt, als

$$C_{17}H_{22}N_2$$

ermittelt.

Bei der Aufstellung der Constitutionsformel hatte die Annahme, dass die Base durch Verknüpfung zweier Molecüle Dimethylanilin durch die Methylengruppe, entsprechend der Formel:

$$CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\ N\ (CH_3)_2\\C_6H_4\ N\ (CH_3)_2\end{matrix}$$

entstanden sei, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, und in der That gelang es Döbner[1]), sie durch Einwirkung von Methylenjodid auf Dimethylanilin gemäss der Formel

$$CH_2J_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = 2\,HJ + CH_2{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

darzustellen.

Gleichzeitig wurde sie durch die Synthese als ein niederes Homologon der Base

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

charakterisiert, wodurch die Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens beider Verbindungen ihre Erklärung findet.

Auf Veranlassung des Herrn Professor v. Hofmann habe ich mich mit der Darstellung einiger Derivate der Base $C_{17}H_{22}N_2$ befasst. Das Ausgangsmaterial ist mir von genanntem Herrn mit grosser Freigebigkeit zur Verfügung gestellt worden.

Einwirkung von Salpetersäure auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Fünf Gramm Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in einer reichlichen Menge Eisessig gelöst und unter starker Kühlung mit 20 ccm. roter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Lösung erwärmte man alsdann gelinde auf dem Wasserbade, wobei unter heftigem Aufschäumen und reichlicher Entwicklung roter Dämpfe die Reaktion eintrat.

Bisweilen fand, wenn die Lösung zu conzentriert war, die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja noch während des Versetzens mit Salpetersäure statt. Die sich ausscheidende Masse wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, alsdann aus Eisessig umkrystallisiert, wobei sich glänzende, goldgelbe Nadeln abschieden, deren Schmelzpunkt bei 206° lag. Dieselben waren in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Säuren, aus letzteren wurden sie durch Alkali wieder abgeschieden. Die Analyse ergab Zahlen, welche annähernd auf ein sechsfach nitriertes Produkt hinwiesen, von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_8O_{12}$:

0,2163 gr. Subst. gab 0,3096 gr. CO_2 und 0,0584 gr. H_2O
0,1267 „ „ „ bei 24° u. 759 mm. Bar. 24 ccm. N.

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XII, 812.

Berechnet	Gefunden
C_{17} 38,93%	39,02
H_{16} 3,05%	3,00
N_8 21,37%	21,39
O_{12} 36,64%	—,

Einwirkung von Schwefelammonium auf den vorangehend beschriebenen Nitrokörper.

Fünf Gramm des sechsfach nitrirten Tetramethyldiamidodiphenylmethans schlemmt man in 25 ccm. alkoholischem Ammoniak auf, leitet alsdann in den fein verteilten Krystallbrei Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, wobei eine dunkelrote Lösung ensteht. Die Flüssigkeit wurde 10 Stunden lang im Schiessrohr bei einer Temperatur von 100° erhitzt und alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand löste man in möglichst wenig Salzsäure und fügte Ammoniak hinzu Es fiel ein gelbes Pulver aus, welches in allen Lösungsmitteln schwer oder ganz unlöslich war, in Säuren und Wasser löste es sich mit grosser Leichtigkeit. Zur Reinigung wurde es aus stark verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert. Hierbei resultierten ganz feine grüngelbe Nadeln, welche bei 218° schmolzen. Die Ausbeute war ganz gering und reichte zu einer genaueren Untersuchung nicht aus.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Vierzehn Gramm Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurden in Chloroform gelöst und in die Lösung unter gutem Kühlen salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und roher Salpetersäure entwickelt, eingeleitet. Lässt man die Lösung an der Luft verdampfen, so hinterbleibt eine schwarze Schmiere, welche selbst bei starker Abkühlung nicht erstarrt. Durch Ausziehen derselben mit heissem Eisessig wurden schliesslich goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 162—163,5° erhalten, doch reichte die Menge derselben nicht zu einer Analyse aus.

Um nun bessere Resultate zu erzielen, löste man 14,5 gr. Tetramethyldiamidodiphenylmethan in 14,5 gr. 20% Salzsäure und setzte eine gekühlte, wässrige Lösung von 2 Mole-

cülen Natriumnitrit (auf ein Molecül Base) tropfenweise unter starker Kühlung und gutem Umrühren zu, wobei sich ein gelbes Pulver unter Entwickelung roter Dämpfe abschied. Das Reactionsprodukt wurde alsdann mit Eis und Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt und stehen gelassen, bis das Eis geschmolzen war. Alsdann wurde das abschiedene Pulver abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man 1,3 gr. goldgelbe, in auffallendem Lichte stahlblau glänzende Nadeln, welche, ebenso wie das bei der direkten Einwirkung von salpetriger Säure gewonnene Produkt den Schmelzpunkt 162—163,5° zeigten. Die Analyse stimmte auf das bereits bekannte

Mononitrodimethylanilin [1])

$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$

0,2189 gr Subst. gab 0,4612 gr CO_2 u. 0.1126 gr H_2O
0,2035 „ „ „ bei 749 mm. Bar. u. 16° 29,4 ccm. N.

Berechnet		Gefunden
C_8	57,83 %	57,47
H_{10}	6,02 %	5,71
N_2	16,86 %	16,66
O_2	19,28 %	—,—

Bestätigt wurde die Analyse durch das Verhalten des Reduktionsproduktes, welches mit Salzsäure, Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff dieselbe prachtvolle königsblaue Färbung gab, welche das Dimethyl-p-phenylendiamin unter denselben Bedingungen zeigt.

II.

Angesichts dieser geringen Ausbeute mussten in der salzsauren, schwach getrübten Lösung noch weitere Produkte vermutet werden. Die Lösung wurde deshalb mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und die aetherische Lösung an der Luft verdunsten lassen. Hierbei blieb ein Harz zurück, welches in der Kälte erstarrte. Dasselbe wurde durch mehrmaliges Lösen in Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether gereinigt und zuletzt aus Aether umkrystallisiert, wobei

[1]) Schraube, Ber. d. D. chem. Gesellsch. VIII. 620.

sich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 58° absetzten. Diese lösen sich mit grosser Leichtigkeit in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol, Eisessig und Salzsäure, werden aus Alkohol und Eisessig durch Wasser wieder ausgefällt und geben die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Die Ausbeute betrug 0,3 gr. Der Körper hat sich bei der Analyse als ein nitronitrosiertes Produkt des Tetramethyldiamidodiphenylmethans erwiesen: $C_{17}\,H_{20}\,N_4\,O_3$

I. 0,1908 gr. Subst. gab 0,4285 gr. CO_2 und 0,1028 gr. H_2O
II. 0,2188 „ „ „ 0,4997 „ „ „ 0,1208 „ „
III. 0,2062 „ „ „ bei 746 mm. Bar. und 24° 33 ccm. N.

Berechnet		Gefunden		
C_{17}	62,19%	I. 61,21	II. 62,29	III. —,—
H_{20}	6,09%	5,92	6,13	—,—
N_4	17,08%	—,—	—,—	17,71
O_3	14,63%	—,—	—,—	—,—

III.

Da die Ausbeute des eben beschriebenen Nitronitrosoproduktes ebenfalls sehr gering war, wurde die salzsaure Lösung weiter untersucht. Zu diesem Zwecke wurde sie mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Base in Aether aufgenommmen; die aetherische Lösung wurde nochmals mit Wasser gewaschen, von letzterem getrennt, der Aether grösstenteils abdestilliert und der Rest in einer Schale an der Luft verdunsten lassen. Es hinterblieb ein schwarzes Harz, welches in der Kälte fest ward. Die Masse wurde in 30 gr. Eisessig aufgenommen und allmählig mit 40 ccm. Wasser unter lebhaftem Umrühren versetzt, wobei mit dem Wasserzusatz gewartet wurde, bis die ausgeschiedenen Oeltröpfchen erstarrt waren. Die ausgefallenen Krystalle wurden abgesaugt, abgepresst, in Salzsäure gelöst, mit Wasser stark verdünnt, alsdann ausgeäthert, um etwa vorhandene Spuren des Nitronitrosoproduktes zu entfernen, alsdann mittelst Natriumcarbonat alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde an der Luft verdampfen gelassen und der Rückstand aus etwa 75 ccm. 96% Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten schöne feuerrote Nadeln vom Schmelzpunkt 87—88°. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle sind in Aether, Chloroform, Benzol,

Eisessig und Salzsäure sehr leicht löslich. Nach der Analyse ist der Körper

Tetramethyldiamidonitrodiphenylmethan

$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_3\,(NO_2)\,N\,(CH_3)_2 \\ C_6H_4\,N\,(CH_3)_2 \end{matrix}$$

0,2024 gr. Subst. gab 0,5096 gr. CO_2 und 0,1304 gr. H_2O
0,1932 „ „ „ bei 750 mm. Bar. u. 18° 24 ccm. N.

Berechnet		Gefunden
C_{17}	68,23 %	68,62
H_{21}	7,02 %	7,16
N_3	14,05 %	14,21
O_2	10,71 %	—,—

IV.

Um den Rest des Tetramethyldiamidonitrodiphenylmethans zu erhalten, wurde die Eisessiglösung nochmals und zwar mit ungefähr 60 ccm. Wasser versetzt Hierbei fielen aber hellgelbe Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 102° lag; dieselben gaben die Liebermann'sche Nitrosoreaktion und waren in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Säuren mit grösster Leichtigkeit löslich. Die Menge reichte zu einer genaueren Untersuchung nicht aus.

V.

Da sich in der Eisessiglösung aber noch beträchtliche Mengen anderer Körper vorfinden mussten, so wurde selbige nach weiterem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure versetzt, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die gereinigte Aetherlösung hinterliess beim Verdunsten ein orangefarbenes Oel, welches in der Kälte bald zu Krystallen erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in hellgelben Blättchen, die bei 90—91° schmolzen, gewonnen. Er ist demnach unverändertes Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Bestätigt wurde diese Annahme noch durch das Verhalten des in Eisessig gelösten Körpers gegen Brom, auf dessen Zusatz, ebenso wie bei direkter Anwendung des Ausgangsmaterials, eine königsblaue Färbung entsteht.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS

DES

PHENOXYMETHYLENPHTALIDS.

Im Jahre 1871 bewies M. Loir durch Versuche mit Essigsäure-, Buttersäure-, Valeriansäure- und Essigbenzoesäureanhydrid, dass die Anhydride der einbasischen organischen Säuren ähnliche chemische Funktionen besitzen wie die Aldehyde. So zeigte er, dass Essigsäureanhydrid mit nascierendem Wasserstoff Alkohol giebt, dass es durch Einwirkung von Natriumbisulfit eine krystallisierende Verbindung, durch Einwirkung von Ammoniak ein in Aether unlösliches Produkt liefert. Auch wirkt Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur reducierend auf Kaliumpermanganat und Silbernitrat ein.

Diese Uebereinstimmung findet man nicht nur zwischen den Aldehyden und den Anhydriden der einbasischen organischen Säuren, sondern sie ist auch vielfach zwischen den Aldehyden und den Anhydriden der zweibasischen organischen Säuren nachgewiesen worden.

Zu Versuchen der letzteren Art ist das Phatalsäureanhydrid angesichts seiner leichten Darstellungsweise und seiner ausserordentlichen Reactionsfähigkeit am häufigsten benutzt worden.

Eine charakteristische Reaction auf Aldehyde besteht bekanntlich darin, dass sie mit Hydroxylamin Aldoxime bilden. B. Lach[1]) ist es nun gelungen, auch aus Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin ein analoges Produkt darzustellen, nämlich das Phtalylhydroxylamin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>O_{=NOH}$$

---

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XVI, 1781.

Mit gleichem Erfolge ist die Reaction der Aldehyde mit Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid ausgedehnt worden, man erhält nämlich letztereńfalls das Phtalylphenylhydrazin [1])

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\C\end{matrix}>\begin{matrix}O\\=N_2HC_6H_5\end{matrix}$$

Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid gehen die Aldehyde, indem sie Cl_2 für O eintauschen, in Aethylidenchlorid und dessen Homologen über; auf gleichem Wege erhält man aus dem Phtalsäureanhydrid das Phtalylchlorid [2])

$$C\,H_4<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}>O$$

Noch deutlicher tritt die Analogie zwischen den Aldehyden und Säureanhydriden bei denjenigen Condensationen hervor, welche darauf beruhen, dass der Sauerstoff des Carbonyls in Form von Wasser abgespalten wird. Den zur Wasserbildung nötigen Wasserstoff liefern zum Beispiel die Phenole: so entsteht aus dem gewöhnlichen Phenol Phenolphtalein. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+2C_6H_5OH=H_2O+C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>O=(C_6H_4OH)_2$$

Ein gleicher Vorgang spielt sich bei den Aldehyden ab. Nach Baeyer [3]) sind Aldehyde befähigt, sich mit allen Phenolen zu Körpern, die in die Klasse der Phenolfarbstoffe gehören, zu vereinigen. Es treten dabei ebenfalls 2 Molecüle des Phenols mit einem Molecül Aldehyd unter Austritt von Wasser gemäss folgender Gleichung zusammen:

$$RCOH+2C_6H_5OH=RCH(C_6H_4OH)_2+H_2O$$

Während nun bei den letzt erwähnten Reactionen der zur Wasserbildung nötige Wasserstoff aromatischen Kernen entnommen wird, kennt man andererseits Condensationen, bei

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XX, 255 R.
[2]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XIX, 1187.
[3]) Ber. d. chem. Gesellsch. V, 25.

welchen der austretende Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffresten der Fettreihe herrührt. Auf einem Vorgang der letzteren Art beruht die Perkin'sche Synthese der ungesättigten Säuren aus aromatischen Aldehyden und Fettsäuren. Als Beispiel für diese Reaction diene die Zimmtsäurebildung:

$$C_6H_5COH + CH_3COOH = C_6H_5CH{:}\ CHCOOH + H_2O.$$

Es war nun zu erwarten, dass auch bei dieser Reaction Phtalsäureanhydrid die Stelle von Aldehyd einnehmen könne. Dass dies in der That möglich ist, wurde durch die von den Herren S. Gabriel und A. Michael ausgeführten Untersuchungen bestätigt. Diese Autoren fanden, dass sich bei Anwendung der Anhydride von Essigsäure und Propionsäure ungesättigte Lactonsäuren unter Austritt eines Molecüls Wasser bilden: als aber Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Isobuttersäure, Phenoxacetsäuren und Kresoxacetsäure zur Verwendung kamen, wurde gleichzeitig mit einem Molecül Wasser ein Molecül Kohlensäure abgespalten, sodass statt der ungesättigten Lactonsäuren ungesättigte Lactone erhalten wurden. Zur Erläuterung der beiden Arten von Umsetzungen mögen folgende Gleichungen dienen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}\begin{matrix}C|\overline{O}|\\ CO\end{matrix}{>}O + \begin{matrix}|\overline{H_2}|CHCO\\ CH_3CO\end{matrix}{>}O = CH_3COOH + C_6H_4{<}\begin{matrix}C\\ CO\end{matrix}{>}O{=}CH\,COOH$$

wobei aus Essigsäureanhydrid Phtalylessigsäure[1]) gebildet wird, und

$$\text{II.}\quad C_6H_4{<}\begin{matrix}C|\overline{O}|\\ CO\end{matrix}{>}O + \begin{matrix}|\overline{H_2}|C\,C_6H_5\\ \diagdown\,\underline{COOH}\end{matrix} = H_2O + CO_2 + C_6H_4{<}\begin{matrix}C\\ CO\end{matrix}{>}O{=}CHC\,H_5$$

wobei aus der Phenylessigsäure das Benzylidenphtalid[2]) entsteht.

Es lag nahe, den verschiedenen Verlauf der Condensation darauf zurückzuführen, dass bei I ein Säureanhydrid, bei II eine freie Säure benutzt worden war. Man versuchte nun die gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure dadurch zu vermeiden, dass man die an zweiter Stelle genannten Säuren in Form ihrer An-

1) Ber. d. D. chem. Gesellsch. X, 391.
2) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XI, 1017.

hydride anwandte: dahin zielende Versuche wurden mit dem Anhydrid der Bernsteinsäure angestellt, sie ergaben aber, dass letzteres mit Phtalsäureanhydrid überhaupt nicht reagiert.[1]) Es scheint also die Anwesenheit der unversehrten Carboxylgruppe bei den Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt Vorbedingung für den Verlauf der Condensation zu sein.

Für dies reactionsfördernde Verhalten der Carboxylgruppe sind zwei Erklärungen möglich, entweder macht sie die Wasserstoffatome der ihr benachbarten Methylengruppe beweglicher, oder sie giebt die Hälfte des zur Wasserbilduug nötigen Wasserstoffs selbst ab. Für die letztere Annahme spricht der Umstand, dass die Kohlensäure sich meist schon beim Beginn der Operation und bei einer Temperatur, die weit unter dem Siedepunkt der angewandten Säure liegt, lebhaft entwickelt.

Wird bei der Condensation der Säureanhydride die Temperatur zu hoch gesteigert oder die Reaction zu lange im Gange erhalten, so spaltet sich auch hierbei Kohlensäure ab; so entsteht zum Beispiel aus der gebildeten Phtalylessigsäure[2]) Methylenphtalid

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O^{=CH^2}$$

und aus Phtalylpropionsäure Aethylidenphtalid[3])

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O^{=CHCH_3}$$

das heisst Verbindungen, welche Analoga des Benzylidenphtalids

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O^{=CHC_6H_5}$$

darstellen.

Wie oben erwähnt, stellt sich die Phenoxacetsäure bei der Condensation mit Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten der Phenylessigsäure zur Seite, das heisst, sie bildet unter Austritt von Wasser und Kohlensäure Phenoxymethylenphtalid. Die

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. X, 1559.
[2]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XVII, 2522.
[3]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XVIII, 3118.

Bildung dieses Körpers lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_6H_5OCH_2COOH = H_2O + CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O = CHOC_6H_5$$

Auf Veranlassung des Herrn Professor Gabriel, von welchem die Darstellung des Phenoxymethylenphtalids herrührt, habe ich mich mit der Darstellung mehrerer Derivate des letztgenannten Körpers beschäftigt. Leider mussten aber die Versuche wegen der zu geringen Ausbeute an Ausgangsmaterial aufgegeben werden

Darstellung des Phenoxymethylenphtalids.

a) Bereitung der Phenoxacetsäure.

Werden Phenol und Monochloressigsäure in aequivalenten Mengen auf dem Wasserbade zum Schmelzen erhitzt und hierauf mit 4 Gewichtsteilen Natronlauge vom spec. Gewicht 1,3 (auf je ein Gewichtsteil Phenol) allmählich unter Umrühren versetzt, so findet eine heftige Reaction statt. Die Flüssigkeit kommt in's Sieden und erstarrt vor dem Erkalten zu einem Krystallbrei, dem Natriumsalz der Phenoxacetsäure. Die Säure selbst wird in reichlicher Menge gewonnen, wenn der Krystallbrei des Natriumsalzes mittelst der Saugpumpe möglichst von der Lauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst, sodann der Krystallkuchen in Wasser gelöst und nun Salzsäure in genügender Menge zugesetzt wird, worauf die gewünschte Säure ausfällt. Zunächst scheidet dieselbe sich ölig ab, erstarrt aber schon nach kurzer Zeit zu Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 96° liegt.

b) Darstellung des Phenoxymethylenphtalids.

α) 1 Teil Phtalsäureanhydrid, 1 Teil Phenoxacetsäure und 0,1 Teil entwässertes Natriumacetat wurden am Luftkühlrohr zum Sieden erhitzt. Es entwickelte sich Kohlensäure und Wasser in reichlicher Menge, die Masse färbte sich allmählich braun und erstarrte während des Erhitzens nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde. Das

Reactionsproduct wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, um es von der überschüssigen Phtalsäure und dem Natriumacetat zu befreien, und das zurückbleibende braune Harz, welches beim Erkalten fest wurde, aus Eisessig umkrystallisiert. Es schossen schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142° an, welche nochmals mit Nitrobenzol umkrystallisiert, weisse silberglänzende Blättchen bilden. Die Ausbeute an reinem Phenoxymethylenphtalid betrug nur 5% der theoretischen Ausbeute.

Während, wie oben erwähnt, bei den anderen Säuren die Kohlensäureentwickelung meist schon bei Beginn der Operation und bei einer Temperatur, die weit unter dem Siedepunkt der angewandten Säure liegt, sich bemerkbar machte, trat bei dieser Condensation die Gasentwickelung erst bei 250—260° ein. Die Ausbeute wurde nicht verbessert, wenn das Erhitzen, des Gemisches von Phtalsäureanhydrid, Phenoxacetsäure und Natriumacetat statt über freier Flamme ganz langsam im Luft oder Schwefelsäurebad vorgenommen wurde: auch unter diesen Bedingungen trat die Kohlensäureentwickelung erst bei 250—260° ein, und es färbte sich die Masse unter starkem Verharzen dunkelbraun. Durch Beschränkung der Reactionsdauer oder Abänderung des Mengenverhältnisses der Ingredienzien bessere Ausbeute zu erzielen, misslang gleichfalls.

β) 1 Teil Phtalsäureanhydrid und 1 Teil des Natriumsalzes der Phenoxacetsäure wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung nach Hinzufügen 0,1 Teil Natriumacetat am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich sehr bald braun, und es entwich allmählich Kohlensäure. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhörte, wurde das Produkt mit Wasser ausgekocht, um es von der gleichzeitig gebildeten Phtalylessigsäure zu befreien, und das zurückbleibende Harz, welches beim Erkalten erstarrte, aus Eisessig umkrystallisiert. Die dunkelbraunen Nadeln, welche sich hierbei ergaben, wurden nochmals in verdünntem, heissem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gelöst und schieden sich beim Erkalten dann als schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142° ab. Auf diese Weise liess sich die Ausbeute verbessern, doch wurden auch nur 10% der theoretischen Menge erhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf Phenoxymethylenphtalid.

5 gr. Phenoxymethylenphtalid wurden mit 20ccm. alkoholischen Ammoniak in ein Schiessrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang bei 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand alsdann aus einer roten, von Krystallen durchschossenen Lösung. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es ergaben sich weisse, schwach rosa gefärbte Krystalle, welche in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Wasser unlöslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 168°. Die Analyse stimmte auf das

Amid der ω-Phenoxyacetophenon-o-carbonsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO-CH_2OC_6H_5 \\ CO-NH_2 \end{matrix}$$

0,1780 gr. Subst. ergab 0,4616 gr. CO_2 und 0,0882 gr. H_2O
0,2050 „ „ „ bei 763 mm. Bar. und 31,5° 10,3 ccm. N.

	Berechnet	Gefunden
C_{15}	70,59 %	70,73 %
H_{13}	5,09 %	5,50 %
N	5,49 %	5,47 %
O_3	18,83 %	—,— %

Einwirkung von Eisessig auf das vorhergenannte Amid.

Löst man das Amid in Eisessig und kocht die Lösung eine Stunde lang am Rückflusskühler, so fallen nach dem Erkalten desselben auf Zusatz von Wasser bis zur eben beginnenden Trübung gelbe Nadeln aus, welche beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nahezu weiss werden, ihr Schmelzpunkt liegt bei 170°. Der Körper war sehr schwierig zu verbrennnen, die Analyse stimmte schliesslich annähernd auf

eine um ein Molecül Wasser ärmere Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$

I. 0,2374 gr. Sbstz. gab 0,0916 H_2O u. 0,6412 gr. CO_2
II. 0,1910 „ „ „ 0,0880 „ „ 0,5270 „ „
III. 0,2196 „ „ „ 0,0885 „ „ 0,6095 „ „
IV. 0,2162 „ „ „ bei 762 mm. Bar. u. 28° 11,3 ccm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_{14}	75,95%	74,43	75,29	75,73	—,—
H_{11}	4,64%	4,29	5,13	4,47	—,—
N	5,90%	—,—	—,—	—,—	5,79
O_2	13,50%	—,—	—,—	—,—	—,—

Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenoxymethylenphtalid.

5 gr. Phenoxymethylenphtalid wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und darauf in die Lösung salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und roher Salpetersäure entwickelt, unter starker Kühlung eingeleitet. Nach dem Verdampfen der dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit an der Luft hinterblieb ein schmieriges Harz, welches in gelinde erwärmten Eisessig aufgenommen wurde. Nach dem Erkalten der Lösung setzte man vorsichtig bis zur beginnenden Trübung Wasser zu, wobei sich gelbe Nadeln ausschieden, deren Schmelzpunkt bei 128° lag. Die Ausbeute betrug gegen 2 gr. Die Analyse stimmte auf ein Dinitroadditionsprodukt des Phenoxymethylenphtalyls

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>\overset{(NO_2)=CHNO_2OC_6H_5}{O}$$

I. 0,1886 gr. Subst. gab 0,3795 gr. CO_2 und 0,0554 H_2O
II. 0,1448 „ „ „ bei 760 mm. Bar. u. 19° 10,3 ccm. N.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_7N_2$		Gefunden
C_{15}	54,54%	54,87%
H_{10}	3,03%	3,26%
N_2	8,48%	8,21%
O_7	33,94%	—,—%

Einwirkung von Eisessig auf das Dinitroadditionsprodukt des Phenoxymethylenphtalids.

Löst man das trockne Dinitroadditionsprodukt des Phenoxymethylenphtalids in Eisessig und erhitzt eine Stunde lang am Rückflusskühler zum Sieden, so fallen nach dem Erkalten der Lösung auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung Krystalle aus, welche beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol sich in schwachgelben Nadeln absondern, die bei 218° schmelzen. Die Analyse stimmte auf das Nitrophenoxymethylenphtalid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O \quad =CNO_2OC_6H_5$$

I. 0,1811 gr. Subst. gab 0,4246 gr. CO_2 und 0,0564 H_2O
II. 0,1666 „ „ „ bei 18° und 761 mm. Bar. 7,3 ccm. N.

Berechnet für $C_{15}H_9NO_5$		Gefunden
C_{15}	63,60 %	63,94 %
H_9	3,18 %	3,45 %
N	4,94 %	5,08 %
O_5	28,27 %	—,— %

Wie bereits angegeben, wurden im günstigsten Falle 10 % der theoretischen Ausbeute an Phenoxymethylenphtalid erhalten, aus 10 Gramm desselben wiederum nur 4 Gramm des Dinitroadditionsproduktes des Phenoxymethylenphtalids, von welchem bei der Umarbeitung in das Nitrophenoxymethylenphtalid wieder etwas verloren ging, so dass die Ausbeute an Nitrophenoxymethylenphtalid schliesslich nur 3 % betrug. Da letzteres aber das Ausgangsmaterial für die anderen Derivate sein sollte, so musste angesichts der geringen Ausbeute die Untersuchung abgebrochen werden.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeiten wurde im Sommersemester 1891 und Wintersemester 1891/92 im hiesigen ersten Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge, die er mir bei der Ausführung der Arbeiten in reichlichem Masse hat zu Teil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dankbar gedenke ich auch der liebenswürdigen Teilnahme, welche der der Wissenschaft allzu früh entrissene Geheimrat A. W. v. Hofmann diesen Arbeiten entgegen gebracht hat. Insbesondere fühle ich mich ihm dadurch zu grossem verpflichtet, dass er mir das für die Untersuchung des Tetramethyldiamidodiphenylmethan nötige Material in freigebigster Weise zur Verfügung gestellt hat.

Thesen.

I.

In den Amidosäuren ist der Stickstoff fünfwertig.

II.

Das Ammoniak-Soda-Verfahren ist nicht geeignet, den Le Blanc'schen Process völlig zu verdrängen.

III.

Die Thioharnstoffe zeigen vielfach die Erscheinung der Tautomerie.

Vita.

Natus sum Max Uibrig, die XIV mensis Junii anni huius saeculi sexagesimi septimi Riesae Saxonico in oppido patre Hermanno et matre Bertha e gente Kasten, quos superstites esse valde gaudeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Gymnasium primo Plaviense, deinde Grizense, postremo Schleizense adii. Postea in universitatibus Lipsiensi et Berolinensi per septem semestria versatus studiis me dedidi rerum naturalium; disciplinis chemicis, physicis, philosophicis docuerunt me viri doctissimi:

Dilthey, Gabriel, de Hofmann, Kundt, Tieman, Ostwald, Wislicenus, Wiedemann.

Exercitationibus chemicis in laboratoriis virorum praeclarissimorum de Hofmann et Wislicenus interfui.

Quibus omnibus praeceptoribus humanissimis gratias ago quam maximas, praecipue viris illustrissimis Gabriel, de Hofmann, Tiemann, qui in experimentis chemicis summa liberalitate atque humanitate me adjuvabant.